



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

高い放電容量とレート特性及びサイクル特性に優れた、リチウムイオン二次電池用正極物質を提供する。

本発明は、組成が  $Li_xNi_yMn_zO_2$  ( $x$  が  $1 + 1/9 \pm (1 + 1/9)$ ,  $y$  が  $4/9 \pm (4/9)/10$ ,  $z$  が  $4/9 \pm (4/9)/10$ ) で表され、かつ結晶構造が単斜晶系に属し、空間群が  $C12/m1$  (No. 12) であるリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物を正極物質として用いることを特徴とする。本発明のリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物は、さらに単斜晶系の  $C12/m1$  (No. 12) で帰属した場合のミラー指数  $hkl$  における  $(002)$  面及び  $(13-3)$  面での  $Cu-K\alpha$  線を用いた粉末X線回折のピーク強度比  $I_{(002)}/I_{(13-3)}$  が 1.35 以上であることが好ましい。

## 明 細 書

リチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物及びその製造方法並びにその用途

## &lt;技術分野&gt;

本発明は、二次電池正極材等に使用されるリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物とその製造方法およびそれを用いるリチウムイオン二次電池に関するものである。

## &lt;背景技術&gt;

近年、AV機器、携帯電話、パソコンなどの小型化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などを正極に用いるリチウムイオン二次電池の研究が活発に行われている。しかしながら、これらの正極材料は、いずれも電気化学容量、安全性、コストの全てを満足する材料とは言い難い。

最近になって、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ のような菱面体構造の $\text{Li-Ni-Mn}$ 複合酸化物が高エネルギー密度、安全性、コストを満足する材料として開示された（例えば、非特許文献1）。前記 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ は従来の $\text{LiNiO}_2$ の $\text{Ni}$ を $\text{Mn}$ で置換した $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 系材料とは基本的に発想が異なっており、 $\text{LiNiO}_2$ や $\text{LiMnO}_2$ が有する特性を $\text{Ni}$ と $\text{Mn}$ との置換により改良するのではなく、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ とを均一に分散させて固溶体を形成することで新たな機能が発現すると開示されている（特許文献1）。

しかしながら、これまで提案されている $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を用いた正極材料の電気化学特性は、従来の $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などに比し出力特性、充放電サイクル特性においてまだ十分ではなかった。

前記 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ のXRDパターンの空間群 $R-3m$ を仮定としたリートベルト（Rietveld）解析結果によるとカチオンミキシングを生じているという開示（非特許文献2）があり、これらの構造不整が出力特性等に影

響していると考えられた。

従来の  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  は、遷移金属層すなわち 3a サイトでニッケルとマンガンが 1 : 1 で均一分散して固溶していることが報告されている。又、別に、WOOD 表記の  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  [R 3 0] の超格子構造を形成していることが開示されている（例えば、特許文献 2 及び非特許文献 3）。六方晶系の場合、固溶や超格子構造の形成による遷移金属層の歪みが発生しやすく、サイクル維持率や出力特性の再現性がとぼしく、工業的な製造が困難という問題もあった。

従来、このような  $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}$  複合酸化物の合成には  $\text{NiO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{LiOH}$  などの粉末を混合して得られる乾式混合法が用いられている（非特許文献 4）。

しかしながら、 $\text{Li}$  と  $\text{Ni}$  および  $\text{Mn}$  の複合酸化物の場合、組成の局所的なばらつきのため、不純物が発生し、結晶性が低く十分な電気化学特性を得ることが難しい。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  製造方法としては、ニッケルーマンガン複合水酸化物およびリチウム化合物を用いる方法が開示されている（特許文献 1）。しかし、この方法ではマンガン水酸化物が不安定な為に、不純物が発生しやすく、工業的な製造が困難であった。

また  $\text{LiNiO}_2$  に  $\text{Mn}$  や  $\text{Co}$  を固溶した  $\text{LiNi}_{1-a-b}\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{O}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  に  $\text{Ni}$  や  $\text{Mn}$  を固溶した  $\text{LiCo}_{1-a-b}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{O}_2$  を得る方法として、遷移金属複合炭酸塩およびリチウム化合物を用いる方法が開示されている（特許文献 3 及び特許文献 4）。しかし、これらの方法においても、炭酸塩とリチウム化合物との組成の局所的なばらつきのため、不純物が発生しやすく、工業的な製造が困難であった。

又、これら方法においては、二次粒子の形状制御が困難であり、製品の高い充填密度を得ることが困難であった。

〔特許文献 1〕 特開 2002-042813 号

〔特許文献 2〕 特開 2003-086183 号

〔特許文献 3〕 特開平 11-307094 号公報

[特許文献4] 特開2002-313338号公報

[非特許文献1] 小槻ら第41回電池討論会予稿集(2000)460-461

[非特許文献2] 中野ら Journal of the Ceramic Society of Japan 111 [1] 33-36 (2003)

[非特許文献3] J. Electrochem. Soc., Vol. 141, p. 2010 (1994)

[非特許文献4] E. Rossenら Solid State Ionics 57 (1992) 311-318

#### <発明の開示>

本発明は、上記の従来技術の問題点に鑑み、高い放電容量とレート特性およびサイクル特性に優れた、十分な結晶性を有するリチウムイオン二次電池用の正極活物質、その製造方法及びその正極活物質を使用したリチウム二次電池を提供することにある。

本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、リチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物で、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ で表される時、 $x$ が $1+1/9 \pm (1+1/9)/10$ 、 $y$ が $4/9 \pm (4/9)/10$ 、 $z$ が $4/9 \pm (4/9)/10$ 、その中でも特に一般式 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{0.5-0.5x}\text{Li}_x]\text{O}_2$ で表され、結晶構造が単斜晶系に属し、空間群が $\text{C}12/m1(\text{No. } 12)$ に属するものでは優れた電気化学特性を示すことを見出した。

さらに、単斜晶で帰属した場合のミラー指数 $hkl$ における $(002)$ 面及び $(13-3)$ 面での $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折のピーク強度比 $I_{(002)}/I_{(13-3)}$ が $1.35$ 以上 $1.95$ 以下、より好ましくは $1.50$ 以上 $1.95$ 以下、単斜晶( $\text{C}12/m$ )の格子定数が $a = (5.00 \pm 0.5) \times n_1$ オングストローム、 $b = (8.67 \pm 0.87) \times n_2$ オングストローム、 $c = (5.05 \pm 0.51) \times n_3$ オングストローム、 $n_1 \sim n_3 = 1 \sim 5$ の整数、 $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ 、 $\beta = 109.41 \pm 10.94^\circ$ 、リートベルト(Rietveld)

解析によるリチウム主体層、すなわち、 $C12/m1$ 構造の $2c$ および $4h$ サイトにおけるリチウムの席占有率がそれぞれ93.5%以上を示すリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物では、特に高い放電容量と出力特性およびサイクル特性に優れた、十分な結晶性を有するリチウムイオン二次電池用の正極活物質であることを見出し本発明を完成するに至った。

#### <図面の簡単な説明>

図1は、実施例4～8及び比較例4で得られたリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物のX線回折図であり、

図2は、リチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物のDSC図（実施例9）であり、

図3は、実施例10～14で得られたリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物のX線回折図であり、

図4は、実施例10に従って得られたリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物のX線回折図（ $2\theta = 17 \sim 24^\circ$ 、 $60 \sim 70^\circ$ ）である。

#### <発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は、組成が $Li_xNi_yMn_zO_2$ で表される時、 $x$ が $1 + 1/9 \pm (1 + 1/9)/10$ 、 $y$ が $4/9 \pm (4/9)/10$ 、 $z$ が $4/9 \pm (4/9)/10$ で、好ましくは、 $x$ が $1 + 1/9 \pm (1 + 1/9)/20$ 、 $y$ が $4/9 \pm (4/9)/20$ 、 $z$ が $4/9 \pm (4/9)/20$ である。

この範囲の時、 $2b$ サイトの $Li$ 、 $4i$ 、 $4g$ サイトの $Ni$ 、 $8i$ サイトの $Mn$ が遷移金属層として規則的に配列し、層構造の発達と結晶性が最大となる。組成範囲が $x$ が $1 + 1/9 \pm (1 + 1/9)/10$ 、 $y$ が $4/9 \pm (4/9)/10$ 、 $z$ が $4/9 \pm (4/9)/10$ 以外となると遷移金属層の固溶体化とリチウム層－遷移金属層でのCation mixingが発生して、レート特性およ

び、サイクル特性が悪化する。

本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は上記の組成範囲において、さらに一般式  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{0.5-0.5x}\text{Li}_x]\text{O}_2$  で表され、 $X$  が  $0.03 \leq X \leq 0.15$ 、さらには  $0.05 \leq X \leq 0.11$  であることが好ましい。

$X$  が  $0.03$  未満の場合、リチウム主体層へのニッケル混入、すなわちカチオンミキシング (cation mixing) が十分に抑制されず、出力特性、充放電サイクル特性ともに低下する傾向にある。また、 $X$  値の増大に伴い理論的に電池容量は減少する傾向があるが、 $X$  が  $0.15$  を超えると電池容量が低下し易い。

本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は層状岩塩構造を有するものであり、単斜晶で帰属した場合のミラー指数  $hkl$  における  $(002)$  面及び  $(13-3)$  面での  $\text{Cu-K}\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折のピーク強度比  $I_{(002)} / I_{(13-3)}$  が  $1.35$  以上  $1.95$  以下、特に  $1.50$  以上  $1.95$  以下であることが好ましい。単斜晶で帰属した場合のミラー指数  $hkl$  における  $(002)$  面及び  $(13-3)$  面は、X 線回折ピーク位置では六方晶で帰属した場合のミラー指数  $hkl$  における  $(003)$  面及び  $(104)$  面と重なっており、上記の  $I_{(002)} / I_{(13-3)}$  比は、実質的に結晶系を  $\text{Cu-K}\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折で六方晶と仮定した場合のピーク強度比  $I_{(003)} / I_{(104)}$  と同一のものをさす。

ここで前記ピーク強度比はカチオンミキシング (Cation mixing) の指標であり、強度比が高い場合は層構造が発達し、結晶完成度が高いことを示し、前記強度比が低い場合は Cation mixing による層構造の乱れが存在するものと考えられている {Ohzukuら J. Electrochem. Soc., vol. 140, No. 7, p. 1862-1870 (1993)}。  $X$  が  $0.03$  未満であると前記ピーク強度比は減少する傾向にある。

また、本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は、空間群  $C12/m1$  におけるリートベルト (Rietveld) 解析におけるリチウム主体層、すなわち、 $2c$  サイトにおけるリチウムの席占有率が  $93.5\%$  以上、 $4h$  サイトにおけるリチウムの席占有率が  $93.5\%$  以上であることが好ましい。  $X$  が増

大するに伴い、2c、4hサイト（リチウム主体層）におけるリチウムの席占有率が向上する傾向があり、出力特性、充放電サイクル特性が改善される。

従来のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は、遷移金属主体層のニッケルとマンガンは統計的に分散しているために局所的に歪みが発生しやすかった。これに対して本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は、結晶中の層構造が単斜晶系の $C12/m1$ という理想的な層状構造が発達したリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物であり、2cサイトのLi、4i、4gサイトのNi、8iサイトのMnが遷移金属層として規則的に配列し、層構造の発達と結晶性が最大となったものである。

本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は単斜晶系の $C12/m1$ （No. 12）に帰属すべきものであり、その格子定数は、 $a = (5.00 \pm 0.5) \times n_1$  オングストローム、 $b = (8.67 \pm 0.87) \times n_2$  オングストローム、 $c = (5.05 \pm 0.51) \times n_3$  オングストローム、 $n_1 \sim 3 = 1 \sim 5$  の整数、 $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ 、 $\beta = 109.41 \pm 10.94^\circ$  であることが好ましい。特に好ましくは $n_1 \sim 3 = 1$ 、又は $n_1 = 3$ と $n_2 \sim 3 = 1$ であり、さらには $a = 15.00$  オングストローム、 $b = 8.67$  オングストローム、 $c = 5.05$  オングストローム、 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 、 $\beta = 109.41^\circ$  であることが最も好ましい。この範囲からずれると層構造の発達が低下し、容量低下およびサイクル特性の低下に繋がる。なお、格子定数は、粉末X線回折により測定できる。

本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は、結晶格子中の原子分率座標は表1及び／又は表2で、それぞれの座標値の範囲が $\pm 10\%$ 以内であることが好ましく、更にそれぞれの座標値の $\pm 5\%$ 以内であることが好ましい。ここでリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は表1及び／又は表2の分率座標の単結晶の集合体でもよく、それぞれが複合化した混晶であってもよい。

結晶格子中の原子分率座標が上記の範囲内では、結晶中の層構造が発達し、遷移金属層の固溶体化とリチウム層－遷移金属層でのカチオンミキシングが抑制され、レート特性および、サイクル特性が改善される。

原子分率座標はリートベルト法またはラベール法により粉末X線回折の測定値

を解析して同定できる。

表1 原子分率座標

原子	wyck	x	y	z
O	4i	0.2600	0.0000	0.7730
O	4i	0.5940	0.0000	0.7730
O	4i	0.9270	0.0000	0.7730
O	8i	0.0850	0.3210	0.2230
O	8i	0.4180	0.3210	0.2230
O	8i	0.7510	0.3210	0.2230
Li	2b	0.0000	0.5000	0.0000
Li	2c	0.0000	0.0000	0.5000
Li	4i	0.3330	0.0000	0.5000
Li	4h	0.0000	0.3380	0.5000
Li	8i	0.3330	0.3380	0.5000
Mn	4i	0.1670	0.0000	1.0000
Mn	4g	0.0000	0.8330	0.0000
Ni	8i	0.3330	0.8330	0.0000

表2 原子分率座標

原子	wyck	x	y	z
O	4i	0.7400	0.0000	0.2270
O	4i	0.4080	0.0000	0.2270
O	4i	0.0730	0.0000	0.2270
O	8i	0.0850	0.3210	0.2230
O	8i	0.4180	0.3210	0.2230
O	8i	0.7510	0.3210	0.2230
Li	2b	0.0000	0.5000	0.0000
Li	2c	0.0000	0.0000	0.5000
Li	4i	0.6670	0.0000	0.5000
Li	4h	0.0000	0.6620	0.5000
Li	8i	0.3330	0.3380	0.5000
Mn	4i	0.8330	0.0000	1.0000
Mn	4g	0.0000	0.1670	0.0000
Ni	8i	0.3330	0.8330	0.0000

本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物は、含まれる硫黄元素の含有率が1500ppm以下であることが好ましい。硫酸根など硫黄成分が正極活物質に含有される場合、カーボンを負極とした二次電池のサイクル特性が著しく



低下することがある。

次に本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法を説明する。

本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法のひとつとしては、中和共沈法、粉末混合法又は固液混合方法等、種々の方法が可能である。

ニッケル－マンガン化合物としては、イルメナイト構造型ニッケル－マンガン複合酸化物がリチウム化合物との反応性が高く特に望ましい。イルメナイト構造型ニッケル－マンガン複合酸化物は共沈操作により得られたニッケル－マンガン複合水酸化物、ニッケル－マンガン複合炭酸塩、ニッケル－マンガン複合シュウ酸塩などのニッケル－マンガン共沈物を焼成することによって得ることが可能である。その際、ニッケル－マンガン共沈物はニッケルとマンガンが固溶した均一な結晶相であることがより好ましい。

原料に用いるリチウム化合物としては水酸化物、酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、塩化物、硫酸塩などを用いることが可能であるが、分解温度が低く腐食性ガスを発生しない水酸化物もしくは炭酸塩を用いることが好ましい。

イルメナイト構造型ニッケル－マンガン複合酸化物などニッケル－マンガン原料とリチウム化合物との混合方法としては乾式混合法の他、リチウム塩を水もしくはアルコール等に分散もしくは溶解させてニッケル－マンガン複合酸化物に含浸させた後、乾燥、焼成する湿式スラリーを用いる方法も有効である。なお、スラリーはスプレーにて噴霧、乾燥してもよい。焼成雰囲気は有酸素雰囲気が必須である。窒素やアルゴンなど無酸素雰囲気下で焼成すると酸化物の還元が生じる為、目的とする化合物は得られない。ここでいう有酸素雰囲気とは、空気もしくは純酸素など空気より酸素分圧の高い雰囲気を表す。

これらのニッケル－マンガン化合物とリチウム化合物とを乾式あるいは湿式で混合した後、有酸素雰囲気下750℃以上1200℃以下の温度で焼成する工程から製造することが可能である。

イルメナイト構造型ニッケル－マンガン複合酸化物を用いる場合の焼成温度は750℃以上1200℃以下の温度範囲に設定することが好ましい。焼成温度が750℃未満では結晶化が十分ではなく、1200℃を超過すると副生物の生成や

構造不整が顕在化し、電池容量が低下する。より好ましくは $900\sim1000^{\circ}\text{C}$ の範囲で焼成することにより、優れた電気化学特性を得ることが可能である。

なお、ニッケルマンガン化合物とリチウム化合物との混合比については、焼成時にリチウムの蒸散が起こるため、目的組成よりも過剰にリチウム化合物を混合することが好ましい。リチウムの蒸散は $X$ 値が増大するほど顕著になる傾向があり、組成に応じて適宜混合比を調整することで目的の化学組成を有する化合物が得られる。イルメナイト構造ニッケルマンガン複合酸化物と、リチウム化合物とを $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})$ 原子比が $1.1$ 以上 $1.3$ 以下になるように混合して焼成することが好ましい。

本発明のリチウムニッケルマンガン複合酸化物は次の方法によっても製造することが可能である。

ニッケル塩とマンガン塩を含んだ水溶液に炭酸塩を加えニッケルとマンガンの炭酸塩を沈殿させる第一工程、前記ニッケルとマンガンの炭酸塩にリチウム化合物を加え混合する第二工程、該混合物を噴霧乾燥し顆粒化する第三工程、及び、該顆粒化物を酸素雰囲気下で $700^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で焼成する第四工程から成る。

第一工程ではニッケル塩、マンガン塩混合水溶液に炭酸塩水溶液を混合してニッケルとマンガンの炭酸塩を製造する。

ニッケル塩としては、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩酸ニッケル等を用いることができる。中でも硫酸ニッケルが酸化性、還元性がなく好適に用いることができる。マンガン塩としては、硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩酸マンガン等を用いることができる。中でも硫酸マンガンが酸化性、還元性がなく好適に用いることができる。

共沈剤としては炭酸塩を用いる。炭酸塩としては炭酸水素ナトリウム又は、炭酸ナトリウムもしくはその混合物が好ましい。

共沈剤の使用量は $1.00$ 倍当量から $1.5$ 倍当量が好ましく、 $1.05\sim1.1$ 倍当量が更に好ましい。

$1.00$ 倍当量以下では、炭酸化反応が完結せず、均一なニッケルとマンガンの炭酸塩が選られない。 $1.5$ 倍以上では後の洗浄工程での母液中の共沈剤の除

去が困難になる。

共沈工程の操作法は特に限定されず、回分式、連続式いずれの方法でも良い。好ましい回分式の具体例としては、ニッケル塩、マンガン塩混合水溶液に炭酸塩水溶液を攪拌しながら供給し、供給終了後、攪拌しながらニッケルとマンガンの炭酸塩の熟成操作を行う方法が例示できる。好ましい連続式の具体例としては、ニッケル塩、マンガン塩混合水溶液と炭酸塩水溶液を反応槽に攪拌しながら供給し、かつ生成するニッケルとマンガンの炭酸塩を連続的に抜き出す方法が例示できる。この操作により、構成原子の均一分散性に優れた共沈物が製造できる。

共沈工程の操作 pH 範囲は 7 ~ 10 であることが好ましく、更に好ましくは 8 ~ 9 である。pH が 7 以下になると炭酸ニッケル、炭酸マンガンが溶解する為好ましくない。又 pH が 10 以上になると水酸化ニッケル、水酸化マンガンが析出し、析出物が酸化されやすく不安定となる為に好ましくない。操作温度範囲は 20 ~ 100 °C の範囲で保持することが好ましく、さらに好ましくは 40 ~ 60 °C がさらに好ましい。20 °C 以下になると炭酸塩の結晶成長性が悪化し、均一な結晶相のニッケルとマンガンの炭酸塩を得ることが困難になる。100 °C 以上になると水溶液が沸騰し共沈操作が困難になる。

第一工程の後、洗浄操作を適時行う。この操作ではニッケルとマンガンの炭酸塩と共沈母液を濾過及び洗浄により分離する。洗浄の操作法は特に限定されず、回分式、連続式いずれの方法でも良く、ベルトフィルターによる濾過及び洗浄の連続操作、フィルタープレス濾過及びリパルプ洗浄といった回分操作等が例示できる。

第二工程ではニッケルとマンガンの炭酸塩とリチウム化合物を水中に分散してスラリーとし湿式で粉碎混合する。リチウム化合物としては、水溶性の水酸化リチウム、或いは硝酸リチウム等と、水に不溶性の炭酸リチウムが挙げられる。好適には炭酸リチウムが弱アルカリ性であり、ニッケルとマンガンの炭酸塩を酸化せず好適に用いることができる。リチウム化合物とニッケルとマンガンの炭酸塩の粉碎後の平均粒子径として 1  $\mu\text{m}$  以下が好ましく、0.3 ~ 0.7  $\mu\text{m}$  の範囲がさらに好ましい。粉碎混合装置としては、ボールミル、振動ミル、湿式媒体攪拌

式ミル等が使用できる。

第二工程後、噴霧乾燥により湿式粉碎混合されたスラリーは顆粒化しても良い。この操作によりニッケルとマンガンの炭酸塩とリチウム化合物とが均一に分散した顆粒を得ることができる。噴霧乾燥はスラリーを回転ディスク、或いは流体ノズルで噴霧し、液滴を熱風で乾燥する通常のスプレードライヤーで行うことができる。顆粒化の方法として、噴霧乾燥以外の方法例えば液中造粒法、転動造粒法等が適用できるが、噴霧乾燥が最も工業的に有利である。

噴霧乾燥において顆粒化物の平均径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ となるように顆粒化することが好ましく、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ が更に好ましい。この操作により二次粒子の形状が球状となり、製品の高い充填密度を得ることができる。

最後の第四工程で顆粒化物を有酸素雰囲気下にて $700^\circ\text{C}$ 以上の温度で焼成することにより、本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物を得る。 $700^\circ\text{C}$ 未満では、反応が完結せず容量低下、レート特性および、サイクル特性の低下を招く。好ましい焼成範囲は $750^\circ\text{C}$ 以上 $1200^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $750^\circ\text{C}$ 以上 $1000^\circ\text{C}$ 以下、さらには $850^\circ\text{C}$ 以上 $950^\circ\text{C}$ 以下である。

この焼成により空間群が単斜晶系の $C12/m1$  ( $No. 12$ ) であるリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物が製造される。

焼成雰囲気は酸素雰囲気が不可欠である。窒素やアルゴンなどの無酸素雰囲気では焼成すると還元が生じ目的生成物は得られない。ここで酸素雰囲気とは空気より酸素分圧の高い雰囲気を示す。

焼成後に水洗により微量の不純物を除去することが好ましい、これにより吸湿性の塩を除去することにより、サイクル特性が向上する。

本発明のリチウムマンガン複合酸化物粉末はリチウムイオン二次電池の正極活物質として好適に用いることができる。

製造したリチウムマンガン複合酸化物は適時、解砕、分級を行うことが好ましい。

本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物はBET比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。概してBET比表面積は正極活物質の二次

電池への充填量を考えた場合、低い方が望ましい。また、前記複合酸化物においてBET比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるものであれば電池容量は低い傾向にある。したがって、前記複合酸化物のBET比表面積は $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下を満たすことが好ましく、さらには $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲を満たすことがより好ましい。

### <実施例>

以下、本発明を下記具体的な実施例に沿って説明するが、これ等の実施例により本発明は何等限定されるものでない。

#### (二次電池性能評価用の正極作製方法)

リチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物を電池の正極材料として、導電剤のポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックとの混合物（商品名：TAB-2）重量比で2：1の割合で混合し、 $1 \text{ ton}/\text{cm}^2$ の圧力でメッシュ（SUS316製）上にペレット状に成型した後、 $150^\circ\text{C}$ で減圧乾燥し電池用正極を作製した。

#### (充放電サイクル試験および出力特性試験方法)

得られた電池用正極と、金属リチウム箔（厚さ $0.2 \text{ mm}$ ）からなる負極、およびプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ の濃度で溶解した電解液を用いて電池を構成した。このようにして作製した電池を用いて定電流で電池電圧が $4.3 \text{ V}$ から $2.5 \text{ V}$ の間 $23^\circ\text{C}$ で充放電させた。充電は $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ にて行い、放電は電流密度 $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の定電流で2通り行った。ハイレート放電比率を放電容量比（ $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}/0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）で表した。以上を出力特性試験とした。さらに、電流密度 $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ のものについては上記条件での充放電を50サイクル繰り返した。また充放電サイクルにおける容量維持率は次式で表されるものとした。

$$(\text{容量維持率}/\%) = 100 \cdot \{ (50 \text{ サイクルでの放電容量}) / (10 \text{ サイクルでの放電容量}) \}^{1/40}$$

## 実施例 1

硫酸マンガン 0.5 mol/L, 硫酸ニッケル 0.5 mol/L の水溶液 2500 g を 50℃ に保ちつつ、1 mol/L の重曹 5600 g を 60 g/分の速度で攪拌混合しながら供給した。供給後、スラリーを攪拌しながら 50℃ に保ち 20 hr 熟成操作を行った。熟成後の pH は 9.8 であった。このスラリーを濾過及び洗浄し、ニッケルとマンガンの炭酸塩 600 g を得た。このニッケルとマンガンの炭酸塩に炭酸リチウム (99.5 wt%) 100 g と純水を適量加えて固形分濃度が 20 wt% のスラリーとなるように調整し、湿式媒体攪拌式ミルにより、平均粒径 0.9 μm となるまで粉碎した。この粉碎後の混合スラリーから噴霧乾燥装置により水を蒸発させ、球状の顆粒乾燥粒子を得た。噴霧乾燥は熱風入口温度 250℃ で行った。この乾燥粉末を酸素含有雰囲気中において 950℃ で 12 時間焼成してリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物とした。さらに 95℃ 温水浴中で 1 時間洗浄し、濾過後乾燥して試料を得た。試料は平均粒径 12 μm の球状粒子であった。

組成分析の結果  $\text{Li}_{1+1/9}\text{Ni}_{4/9}\text{Mn}_{4/9}\text{O}_2$  ( $\text{Li}_{1.11}\text{Ni}_{0.445}\text{Mn}_{0.445}\text{O}_2$ ) 組成であった。

生成物の X 線回折パターンに単斜晶系の  $C12/m1$  (No. 12) に特徴的なミラー指数  $hkl$  における (200) 面、(111) 面、(310) 面の反射が観察された。

格子定数の測定値は  $a = 14.998$  オングストローム,  $b = 8.669$  オングストローム,  $c = 5.049$  オングストローム,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 109.411^\circ$  であった。

リートベルト解析の結果、原子分率座標が表 3 であった。

表3 原子分率座標

原子	wyck	x	y	z
O	4i	0.2603	0.0000	0.7727
O	4i	0.5937	0.0000	0.7727
O	4i	0.9270	0.0000	0.7727
O	8i	0.0847	0.3212	0.2233
O	8i	0.4180	0.3212	0.2233
O	8i	0.7514	0.3212	0.2233
Li	2b	0.0000	0.5000	0.0000
Li	2c	0.0000	0.0000	0.5000
Li	4i	0.3333	0.0000	0.5000
Li	4h	0.0000	0.3377	0.5000
Li	8i	0.3333	0.3377	0.5000
Mn	4i	0.1666	0.0000	1.0000
Mn	4g	0.0000	0.8326	0.0000
Ni	8i	0.3333	0.8330	0.0000

さらにこれを電池の正極材量として導電剤／結着剤（アセチレンブラック／テフロン系樹脂）を混合して正極活物質とし、負極活物質として金属リチウムを、電解液として $\text{LiPF}_6$ を溶解させたエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート溶液を用いコインセル型電池を作成した。この電池を用いて定電流で電池電圧が4.3 Vから2.5 Vの間23℃で充放電させた。充電は $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で行い、放電は $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の定電流で2通り行った。ハイレート放電率比を放電容量比（ $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} / 0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）で表わした。その結果、初期放電容量（ $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）147 mAh/g、ハイレート放電率比96.9%であった。

また上記方法で作成した電池を用いて、 $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の一定電流で、電池電圧が4.2 Vから2.0 Vの間で充放電を繰り返した。10サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量のサイクル維持率は99.97%であった。

## 実施例2

最終製品の組成が $\text{Li}_{1+1/9+(1+1/9)/20} \text{Ni}_{4/9-(4/9)/20} \text{Mn}_{4/9-(4/9)/20}$

9) / 20 O<sub>2</sub> (= Li<sub>1.166</sub>Ni<sub>0.422</sub>Mn<sub>0.422</sub>O<sub>2</sub>) なるように原料の仕込み量を変更した以外は、実施例 1 と同一の条件で行った。生成物の X 線回折パターンは、結晶系が C 1 2 / m 1 のものであった。

初期放電容量 1 4 5 m A h / g、ハイレート放電率比 9 0. 7 %、サイクル維持率は 9 9. 9 5 % であった。

### 実施例 3

最終製品の組成が Li<sub>1+1/9-(1+1/9)/20</sub>Ni<sub>4/9+(4/9)/20</sub>Mn<sub>4/9+(4/9)/20</sub>O<sub>2</sub> (= Li<sub>1.056</sub>Ni<sub>0.467</sub>Mn<sub>0.467</sub>O<sub>2</sub>) となるように原料の仕込み量を変更した以外は、実施例 1 と同一の条件で行った。生成物の X 線回折パターンは、結晶系が C 1 2 / m 1 のものであった。

初期放電容量 1 4 8 m A h / g、ハイレート放電率比 8 9. 2 %、サイクル維持率は 9 9. 9 2 % であった。

### 比較例 1

共沈剤に N a O H を用い、最終製品の組成が Li N i<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> となるように原料の仕込み量を変更した以外は、実施例 1 と同一の条件で行った。

組成分析の結果、Li<sub>1.00</sub>Ni<sub>0.50</sub>Mn<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub> の組成であった。

生成物の X 線回折パターンは、結晶系が R - 3 m のものであった。

初期放電容量 1 5 0 m A h / g、ハイレート放電率比 8 4. 7 %、サイクル維持率は 9 9. 8 9 % であった。

### 比較例 2

共沈剤に N a O H を用い、最終製品の組成が Li<sub>1+1/9+(1+1/9)/8</sub>Ni<sub>4/9+(4/9)/8</sub>Mn<sub>4/9+(4/9)/8</sub>O<sub>2</sub> (= Li<sub>1.25</sub>Ni<sub>0.499</sub>Mn<sub>0.499</sub>O<sub>2</sub>) となるように原料の仕込み量を変更した以外は、実施例 1 と同一の条件で行った。

生成物の X 線回折パターンは、結晶系が R - 3 m のものであった。

初期放電容量 1 3 9 m A h / g、ハイレート放電率比 8 3. 5 %、サイクル維持率は 9 9. 8 9 % であった。



持率は 99.85%であった。

### 比較例 3

共沈剤に NaOH を用い、最終製品の組成が  $\text{Li}_{1+1/9+(1+1/9)/5}\text{Ni}_{4/9+(4/9)/5}\text{Mn}_{4/9+(4/9)/5}\text{O}_2$  ( $=\text{Li}_{1.33}\text{Ni}_{0.53}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ ) となるように原料の仕込み量を変更した以外は、実施例 1 と同一の条件で行った。

生成物の X 線回折パターンは、結晶系が R-3m のものであった。

初期放電容量 138 mAh/g、ハイレート放電率比 85.5%、サイクル維持率は 99.88%であった。

実施例 1～3 及び比較例 1～3 の組成、 $C12/m$  の格子定数、結晶系及び放電特性を以下の表 4 に示す。

表 4

	組成	X	C12/ml 帰属の 格子定数 (オングストロム)	結晶系	初期放電 容量 (mAh/g)	ハイレート放電 比率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 1	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.445}\text{Li}_{0.11}\text{Mn}_{0.445}]\text{O}_2$	0.11	a; 14.998, b; 8.669, c; 5.049	C12/ml	147.0	96.9	99.97
実施例 2	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.417}\text{Li}_{0.166}\text{Mn}_{0.417}]\text{O}_2$	0.166		C12/ml	145.0	90.7	99.95
実施例 3	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.467}\text{Li}_{0.056}\text{Mn}_{0.467}]\text{O}_2$	0.056		C12/ml	148.0	89.2	99.92
比較例 1	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}]\text{O}_2$	0.00		R-3m	150.0	84.7	99.89
比較例 2	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.499}\text{Li}_{0.25}\text{Mn}_{0.499}]\text{O}_2$	0.25		R-3m	139.0	83.5	99.85
比較例 3	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.53}\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$	0.33		R-3m	138.0	85.5	99.88

以下の実施例及び比較例については、原料のイルメナイト構造ニッケル－マンガ  
ン酸化物、の調製を以下の方法で行った。

(イルメナイト構造型ニッケル－マンガ酸化物の調製方法)

以下に示す方法で得られたイルメナイト構造型ニッケル－マンガ酸化物を原料として使用した。

0.20モルの硫酸ニッケルと0.20モルの硫酸マンガンを溶解した水溶液450mlと0.80モルの水酸化ナトリウムを溶解した水溶液450mlを、1.6モル/Lのアンモニウム水溶液800mlに攪拌および窒素バブリングを行いながら同時に滴下した後、25℃にて一晚攪拌混合した。その後、純水1.5Lを攪拌しながら、1.6モル/Lのアンモニウム水溶液50mlと35%の過酸化水素水100mlと得られたニッケル－マンガンの共沈スラリーを上記順序で投入し、更に3時間攪拌を行った。その後、沈殿物をろ過分離して80℃にて一週間乾燥し、さらに400℃で空気流中、2時間焼成した。

#### 実施例4

イルメナイト構造型ニッケル－マンガ酸化物と水酸化リチウム－水和物と炭酸ナトリウムとをLi/(Ni+Mn)原子比が1.12となるように自動乳鉢にて1時間混合した。得られた混合物を空気流中900℃にて20時間焼成しリチウム－ニッケル－マンガ複合酸化物を得た。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Li}_{0.05}\text{O}_2$  ( $X=0.05$ )であった。X線回折パターンは、図1に示す通りで、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造であった。

単斜晶で帰属されるミラー指数hklにおける(002)面及び(13-3)面でのCu-K $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折のピーク強度比 $I_{(002)}/I_{(13-3)}$ は1.64であった。

また、前記粉末X線パターンを虎谷らが開発したWPPD法(H. TorayaらJ. Appl. Cryst. 19, 440 (1986))により単斜方晶系 $C12/m1$  (No. 12)でパターンフィッティングを行った。その結果、a軸長は4.993オングストローム、b軸長は8.600、c軸長は5.04

4 オングストローム、 $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ 、 $\beta = 109.41 \pm 10.94^\circ$ であり、また、BET比表面積は $1.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

また、前記X線回折パターンをRietveld法でパターンフィッティングしたところ、2cサイトにおけるリチウムの席占有率の94.1%、4hサイトにおけるリチウムの席占有率の95.0%であった。

また、充放電サイクル試験を実施すると、初期放電容量( $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )  
 $150.0 \text{ mAh/g}$ 、ハイレート放電比率95.8%であり、容量維持率(%)は99.97%であった。

### 実施例5

イルメナイト構造型ニッケルマンガン酸化物と水酸化リチウム一水和物とをLi/(Ni+Mn)原子比が1.19となるように自動乳鉢にて1時間混合した。得られた混合物を空気気流中900℃にて20時間焼成しリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.46}\text{Mn}_{0.46}\text{Li}_{0.08}]\text{O}_2$  ( $X=0.08$ )であった。X線回折パターンは、図1に示す通りで、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造を示した。

単斜方晶系の $C12/m1$  (No. 12) で帰属されるミラー指数hklにおける(002)面及び(13-3)面でのCu-K $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折のピーク強度比 $I_{(002)} / I_{(13-3)}$ は1.78であった。

また、前記粉末X線パターンを虎谷らが開発したWPPD法(H. TorayaらJ. Appl. Cryst. 19, 440 (1986))により単斜方晶系の $C12/m1$  (No. 12) でパターンフィッティングを行った。その結果、a軸長は4.987オングストローム、b軸長は8.602、c軸長は5.031オングストローム、 $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ 、 $\beta = 109.41 \pm 10.94^\circ$ であり、また、BET比表面積は $1.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

また、前記X線回折パターンをRietveld法でパターンフィッティングしたところ、2cサイトにおけるリチウムの席占有率の95.9%、4hサイトにおけるリチウムの席占有率の97.4%であった。

また、これを電池の正極材料として実施例 1 と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量 ( $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )  $146.9 \text{ mAh/g}$ 、ハイレート放電比率  $96.9\%$  であった。また、充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は  $99.9\%$  であった。

#### 実施例 6

イルメナイト構造型ニッケル－マンガン酸化物と水酸化リチウム－水和物とを  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})$  原子比が  $1.30$  となるように自動乳鉢にて  $1$  時間混合した。得られた混合物を空気流中  $900^\circ\text{C}$  にて  $20$  時間焼成しリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物を得た。ICP 組成分析の結果、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.445}\text{Mn}_{0.445}\text{Li}_{0.11}]\text{O}_2$  ( $X=0.11$ ) であった。X線回折パターンは図 1 に示す通りで、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型の層状岩塩構造を示した。

単斜方晶系の  $C12/m1$  (No. 12) で帰属されるミラー指数  $hkl$  における  $(002)$  面及び  $(13-3)$  面での  $\text{Cu-K}\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折のピーク強度比  $I_{(002)}/I_{(13-3)}$  は  $1.93$  であった。

また、前記粉末 X 線パターンを虎谷らが開発した WPPD 法 (H. Toraya ら J. Appl. Cryst. 19, 440 (1986)) により単斜方晶系の  $C12/m1$  (No. 12) でパターンフィッティングを行った。その結果、 $a$  軸長は  $4.980$  オングストローム、 $b$  軸長は  $8.593$ 、 $c$  軸長は  $5.025$  オングストローム、 $\alpha=\gamma=90.00^\circ$ 、 $\beta=109.41\pm10.94^\circ$  であった。また、BET 比表面積は  $1.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であった。

また、前記 X 線回折パターンを Rietveld 法でパターンフィッティングしたところ、 $2c$  サイトにおけるリチウムの席占有率の  $96.3\%$ 、 $4h$  サイトにおけるリチウムの席占有率の  $97.4\%$  であった。

さらに、これを電池の正極材料として実施例 1 と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量 ( $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )  $145.1 \text{ mAh/g}$ 、ハイレート放電比率  $95.0\%$  であった。また、充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は  $99.99\%$  であった。

### 実施例 7

イルメナイト構造型ニッケルマンガン酸化物と水酸化リチウム一水和物とを  $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn})$  原子比が 1.36 となるように自動乳鉢にて 1 時間混合した。得られた混合物を空気流中 1000℃にて 20 時間焼成しリチウムナトリウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。ICP 組成分析の結果、 $\text{Li} [\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Li}_{0.10}] \text{O}_2$  ( $X=0.10$ ) であった。X 線回折パターンは、図 1 に示す通りで、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型の層状岩塩構造を示した。

単斜方晶系の  $C12/m1$  (No. 12) で帰属されるミラー指数  $hkl$  における  $(002)$  面及び  $(13-3)$  面での  $\text{Cu-K}\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折のピーク強度比  $I_{(002)} / I_{(13-3)}$  は 1.61 であった。

また、前記粉末 X 線パターンを虎谷らが開発した WPPD 法 (H. Toraya ら J. Appl. Cryst. 19, 440 (1986)) により単斜方晶系の  $C12/m1$  (No. 12) でパターンフィッティングを行った。その結果、 $a$  軸長は 4.894 オングストローム、 $b$  軸長は 8.592、 $c$  軸長は 5.027 オングストローム、 $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ 、 $\beta = 109.41 \pm 10.94^\circ$  であった。また、BET 比表面積は  $0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であった。

また、前記 X 線回折パターンを Rietveld 法でパターンフィッティングしたところ、 $2c$  サイトにおけるリチウムの席占有率の 96.6%、 $4h$  サイトにおけるリチウムの席占有率の 98.0% であった。

また、これを電池の正極材料として実施例 1 と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量 ( $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 143.6  $\text{mAh/g}$ 、ハイレート放電比率 94.9% であった。また、充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は 99.96% であった。

### 実施例 8

イルメナイト構造型ニッケルマンガン酸化物と水酸化リチウム一水和物とを  $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn})$  原子比が 1.12 となるように自動乳鉢にて 1 時間混合し

た。得られた混合物を空気流中800℃にて40時間焼成しリチウム－ニッケル－マンガ複合酸化物を得た。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{Li}_{0.05}]\text{O}_2$  ( $X=0.05$ )であった。X線回折パターンは、図1に示す通りで、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造を示した。

単斜方晶系系の $C12/m1$  (No. 12) で帰属されるミラー指数 $hkl$ における $(002)$ 面及び $(13-3)$ 面での $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折のピーク強度比 $I_{(002)}/I_{(13-3)}$ は1.61であった。

また、前記粉末X線パターンを虎谷らが開発したWPPD法 (H. Torayaら J. Appl. Cryst. 19, 440 (1986)) により単斜方晶系系の $C12/m1$  (No. 12) でパターンフィッティングを行った。その結果、 $a$ 軸長は4.990オングストローム、 $b$ 軸長は8.600、 $c$ 軸長は5.041オングストローム、 $\alpha=\gamma=90.00^\circ$ ,  $\beta=109.41\pm10.94^\circ$ であった。また、BET比表面積は $2.0\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。

また、前記X線回折パターンをRietveld法でパターンフィッティングしたところ、 $2c$ サイトにおけるリチウムの席占有率の94.1%、 $4h$ サイトにおけるリチウムの席占有率の94.9%であった。

また、これを電池の正極材料として実施例1と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量 ( $0.4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )  $140.6\text{ mAh/g}$ 、ハイレート放電比率94.8%であった。また、充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は99.97%であった。

#### 比較例 4

イルメナイト構造型ニッケル－マンガ複合酸化物と水酸化リチウム－水和物とを $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})$ 原子比が1.02となるように自動乳鉢にて1時間混合した。得られた混合物を空気流中900℃にて20時間焼成しリチウム－ニッケル－マンガ複合酸化物を得た。ICP組成分析の結果、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  ( $X=0.00$ )であった。X線回折パターンは図1に示す通りで $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状岩塩構造を示した。

六方晶で帰属されるミラー指数  $h k l$  における  $(003)$  面及び  $(104)$  面での  $Cu-K\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折のピーク強度比  $I_{(003)} / I_{(104)}$  は 1.21 であった。また、WPPD 法による X 線回折パターンのフィッティングの結果、 $a$  軸長は 2.891 オングストローム、 $c$  軸長は 14.31 オングストロームであった。また、BET 比表面積は  $2.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であった。また、前記 X 線回折パターンをリートベルト解析により  $R-3m$  構造でパターンフィッティングしたところ、 $3a$  サイトにおけるリチウムの席占有率の 89% であった。

また、これを電池の正極材料として実施例 1 と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量 ( $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )  $146 \text{ mAh/g}$ 、ハイレート放電比率 82.4% であった。また、実施例 1 と同様な充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は 99.70% であった。

実施例 4～8 及び比較例 4 の化学組成、 $X$  値、ピーク強度比  $I_{(002)} / I_{(13-3)}$ 、 $c$  軸長、初期放電容量値、ハイレート放電比率、及び、容量維持率を以下の表 5 に示す。



表 5

	組成	X	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	C12/ml 帰属 の X 線回折 ピーク強度比 $I_{(002)}/I_{(13-3)}$	C12/ml 帰属 の格子定数 ( $\text{\AA}$ ) (ストークス)	2c-site、 4h-site (C12/ml)、 3a-site (R-3m) における Li 席占有率 (%)	初期放電 容量 (mAh/g)	フル 放電比率 (%)	容量 維持率 (%)
実施例 4	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.475}]\text{O}_2$	0.05	1.8	1.64	a: 4.993, b: 8.600 , c: 5.044	94.1 (2c)、 95.0 (4h)	150.0	95.8	99.97
実施例 5	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.46}\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.46}]\text{O}_2$	0.08	1.6	1.78	a: 4.987, b: 8.602 , c: 5.031	95.9 (2c)、 97.2 (4h)	146.9	96.9	99.9
実施例 6	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.445}\text{Li}_{0.11}\text{Mn}_{0.445}]\text{O}_2$	0.11	1.1	1.93	a: 4.980, b: 8.593, c: 5.025	96.3 (2c)、 97.4 (4h)	145.1	95.0	99.99
実施例 7	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Li}_{0.10}\text{Mn}_{0.45}]\text{O}_2$	0.10	0.5	1.61	a: 4.894, b: 8.592, c: 5.027	96.6 (2c)、 98.0 (4h)	143.6	94.9	99.96
実施例 8	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.475}]\text{O}_2$	0.05	2.0	1.61	a: 4.990, b: 8.600, c: 5.044	94.1 (2c)、 94.9 (4h)	140.6	94.8	99.97
比較例 4	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}]\text{O}_2$	0.00	2.1	$1.21$ $I_{(002)}/I_{(104)}$	a: 2.891, c: 14.31 (R-3m)	89 (3a)	146.0	82.4	99.7

以上の結果から、比較例 4 の  $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  の出力特性、充放電サイクル特性に比し、実施例 4～8 の一般式  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{0.5-0.5x}\text{Li}_x]\text{O}_2$  で表される材料では出力特性、充放電サイクル特性が改善される傾向を示した。

#### 実施例 9

$\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{0.5-0.5x}\text{Li}_x]\text{O}_2$  で表される化合物の正極材料としての熱安定性を調べた。

電池を作製し、これを定電流で電池電圧が 4.3 V まで  $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $23^\circ\text{C}$  で充電させた。充電したペレット状の正極を電解液共存下、アルゴン雰囲気気密閉セル中にて DSC (示差熱量分析; Differential scanning calorimetry) 測定を行った。以下、DSC 測定の条件を具体的に述べる。試料に正極材料 1.5 mg と電解液 (プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを  $1 \text{ mol/dm}^3$  の濃度で溶解) 1.5  $\mu\text{L}$  を用いた。これらをアルゴン雰囲気下、SUS 製セル (外径 6 mm  $\Phi$ 、高さ 4 mm) に注入、密閉し、昇温速度  $10^\circ\text{C/min}$  で室温から  $400^\circ\text{C}$  まで昇温、DSC 測定した。なお、基準物質には  $\alpha$ -アルミナを用いた。

実施例 7 の  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Li}_{0.10}\text{Mn}_{0.45}]\text{O}_2$  と比較例 4 の  $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  につき DSC 測定を行った。図 2 に示す通り、発熱開始温度ならびにメインピーク温度は双方で大きく差はないものとなった。さらに DSC プロファイルから求めた総発熱量は  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.45}\text{Li}_{0.10}\text{Mn}_{0.45}]\text{O}_2$  で  $1199 \text{ J g}^{-1}$ 、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  で  $788 \text{ J g}^{-1}$  であった。

したがって、本発明の  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{0.5-0.5x}\text{Li}_x]\text{O}_2$  では X 値の増大により熱安定性は大きく損なわれないことが判明した。

#### 実施例 10

イルメナイト構造型ニッケルマンガン酸化物と水酸化リチウム一水和物とを

{Li / (Ni + Mn)} 原子比が 1.19 となるように自動乳鉢にて 1 時間混合した。得られた混合物を空気流中 900℃にて 20 時間焼成しリチウム–ニッケル–マンガン複合酸化物を得た。ICP 組成分析の結果、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.46}\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.46}]\text{O}_2$  ( $X=0.08$ ) であった。X 線回折パターンは、図 3 に示す通りで、単斜晶系の  $C12/m1$  (No. 12) に特徴的なミラー指数  $hkl$  における (200) 面、(111) 面、(310) 面の反射がみられた。また、図 4 に示す通り、 $20^\circ \sim 22^\circ$  から  $R-3m$  では帰属不可能であり、かつ短周期配列を示す回折ピークが明瞭に観察された。すなわち、図 4 の  $65^\circ$ 、 $68^\circ$  付近に存在する六方晶で帰属した場合の (110) 面、および (113) 面の面間隔の 3 倍値に対応する回折ピークが  $20^\circ \sim 22^\circ$  に出現した。また、これらのピーク位置は副生物として考えられる  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  のピーク位置とは明らかに異なるものであった。したがって、 $20^\circ \sim 22^\circ$  の回折ピークは超格子周期によるものであった。また、単斜晶系の  $C12/m1$  (No. 12) で帰属した際のミラー指数  $hkl$  における (002) 面及び (13-3) 面での Cu-K $\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折のピーク強度比  $I_{(002)} / I_{(13-3)}$  は 1.78 であった。

また、Rietveld 法により単斜晶系の  $C12/m1$  (No. 12) の格子定数を算出した結果、a 軸長は 4.987 オングストローム、b 軸長は 8.602 オングストローム、c 軸長は 5.031 オングストローム、 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ， $\beta = 109.32^\circ$  であった。

さらに、前記 X 線回折パターンを Rietveld 法でパターンフィッティングしたところ、2c サイトにおけるリチウムの席占有率の 95.9%、4h サイトにおけるリチウムの席占有率の 97.2% であった。

ICP 法による組成分析の結果、硫黄元素の含有率は 500 ppm であった。

また、充放電サイクル試験を実施すると、初期放電容量 ( $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 150.0 mAh/g、ハイレート放電比率 96.9% であり、容量維持率 (%) は 99.97% であった。

さらに前記充放電サイクル試験において、負極のリチウム箔を、カーボンを主原料とした負極に変更した。すなわち、グラファイト (商品名 ; MCMB) 10

0重量部に対して、PVDF 10重量部を混合、さらにN-メチル-2-ピロリドンで固形分率が58wt%となるように加えペースト状にした。そしてこのペーストを銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して負極を作製した。リチウム金属を負極に用いた場合と同様に電池を作製し、充放電試験を行った。その結果、容量維持率は99.89%であった。

### 実施例 11

イルメナイト構造型ニッケル-マンガン酸化物と水酸化リチウム-水和物とを $\{Li/(Ni+Mn)\}$ 原子比が1.19となるように自動乳鉢にて1時間混合した。得られた混合物を空気気流中900℃にて20時間焼成しリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物を得た。ICP組成分析の結果、 $Li[Ni_{0.485}Li_{0.03}Mn_{0.485}]O_2$  ( $X=0.03$ )であった。X線回折パターンは、図3に示す通りで、単斜晶系の $C12/m1$  ( $No. 12$ )に特徴的なミラー指数 $hkl$ における(200)面、(111)面、(310)面の反射が観察された。単斜晶系の $C12/m1$  ( $No. 12$ )で帰属されるミラー指数 $hkl$ における(002)面及び(13-3)面でのCu-K $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折のピーク強度比 $I_{(002)}/I_{(13-3)}$ は1.41であった。

また、Rietveld法により単斜晶系の $C12/m1$  ( $No. 12$ )の格子定数を算出した結果、a軸長は5.010オングストローム、b軸長は8.651オングストローム、c軸長は5.039オングストローム、 $\alpha=\gamma=90^\circ$ 、 $\beta=109.31^\circ$ であった。

さらに、前記X線回折パターンをRietveld法でパターンフィッティングしたところ、2cサイトにおけるリチウムの席占有率の93.9%、4hサイトにおけるリチウムの席占有率の94.2%であった。

また、これを電池の正極材料として実施例11と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量( $0.4mA \cdot cm^{-2}$ )149.9mAh/g、ハイレート放電比率93.8%であった。また、充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は99.90%であった。

## 実施例 1 2

イルメナイト構造型ニッケルマンガン酸化物と水酸化リチウム一水和物とをが  $\{Li / (Ni + Mn)\}$  原子比が 1.45 となるように自動乳鉢にて 1 時間混合した。得られた混合物を空気流中 900℃にて 20 時間焼成しリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。ICP 組成分析の結果、 $Li [Ni_{0.425} Li_{0.15} Mn_{0.425}] O_2$  ( $X = 0.15$ ) であった。

X線回折パターンは図 3 に示す通りで、単斜晶系の  $C12/m1$  (No. 12) に特徴的なミラー指数  $hkl$  における (200) 面、(111) 面、(310) 面の反射が、また、 $20^\circ \sim 22^\circ$  に  $R-3m$  では帰属不可能であり、かつ短周期配列を示す回折ピークが明瞭に観察された。また、単斜晶系の  $C12/m1$  (No. 12) で帰属した際のミラー指数  $hkl$  における (002) 面及び (13-3) 面での  $Cu-K\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折のピーク強度比  $I_{(002)} / I_{(13-3)}$  は 1.77 であった。

また、Rietveld 法により単斜晶系の  $C12/m1$  (No. 12) の格子定数を算出した結果、 $a$  軸長は 4.970 オングストローム、 $b$  軸長は 8.586 オングストローム、 $c$  軸長は 5.023 オングストローム、 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 109.26^\circ$  であった。さらに、前記 X 線回折パターンを Rietveld 法でパターンフィッティングしたところ、 $2c$  サイトにおけるリチウムの席占有率の 98.0%、 $4h$  サイトにおけるリチウムの席占有率の 99.1% であった。

次に、これを電池の正極材料として実施例 1 1 と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量 ( $0.4 mA \cdot cm^{-2}$ ) 135.8 mAh/g、ハイレート放電比率 92.7% であった。また、充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は 99.99% であった。

## 実施例 1 3

0.20 モルの硝酸ニッケルと 0.20 モルの硝酸マンガンを溶解した水溶液

450 ml と 0.80 モルの水酸化ナトリウムを溶解した水溶液 450 ml を、1.6 モル/L のアンモニウム水溶液 800 ml に攪拌および窒素バブリングを行いながら同時に滴下した後、25℃にて一晩攪拌混合した。その後、純水 1.5 L を攪拌しながら、1.6 モル/L のアンモニウム水溶液 50 ml と 35% の過酸化水素水 100 ml と得られたニッケル－マンガンの共沈スラリーを上記順序で投入し、更に 3 時間攪拌を行った。その後、沈殿物をろ過分離、純水 10 L で洗浄した後、80℃にて一週間乾燥し、さらに 400℃で空気流中、2 時間焼成することにより、イルメナイト構造型ニッケル－マンガン酸化物を得た。

イルメナイト構造型ニッケル－マンガン酸化物と水酸化リチウム一水和物とを  $\{Li / (Ni + Mn)\}$  原子比が 1.12 となるように自動乳鉢にて 1 時間混合した。得られた混合物を空気流中 1050℃まで 100℃/hr で昇温した後、1050℃に達した時点で 100℃/hr により降温する焼成温度プロファイルによりリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物を得た。

ICP 組成分析の結果、 $Li [Ni_{0.475} Li_{0.05} Mn_{0.475}] O_2 (X=0.05)$  であった。X 線回折パターンは、図 3 に示す通りで、単斜晶系の  $C12/m1$  (No. 12) に特徴的なミラー指数  $hkl$  における (200) 面、(111) 面、(310) 面の反射が観察された。

単斜晶系の  $C12/m1$  (No. 12) で帰属されるミラー指数  $hkl$  における (002) 面及び (13-3) 面での Cu-K $\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折のピーク強度比  $I_{(002)} / I_{(13-3)}$  は 1.45 であった。

Rietveld 法により単斜晶系の  $C12/m1$  (No. 12) の格子定数を算出した結果、a 軸長は 4.992 オングストローム、b 軸長は 8.595 オングストローム、c 軸長は 5.044 オングストローム、 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 109.27^\circ$  であった。

さらに、前記 X 線回折パターンを Rietveld 法でパターンフィッティングしたところ、2c サイトにおけるリチウムの席占有率の 94.8%、4h サイトにおけるリチウムの席占有率の 96.2% であった。

また、これを電池の正極材料として実施例 11 と同様な出力特性試験を行った

ところ、初期放電容量 ( $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )  $145.9 \text{ mAh/g}$ 、ハイレート放電比率  $93.1\%$  であった。また、充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は  $99.89\%$  であった。

#### 実施例 14

$0.20$  モルの塩化ニッケルと  $0.20$  モルの塩化マンガンを溶解した水溶液  $450 \text{ ml}$  と  $0.80$  モルの水酸化ナトリウムを溶解した水溶液  $450 \text{ ml}$  を、純水  $800 \text{ ml}$  に攪拌を行いながら同時に滴下した後、 $25^\circ\text{C}$  にて一晩攪拌混合した。その後、沈殿物をろ過分離、純水  $10 \text{ L}$  で洗浄した後、 $80^\circ\text{C}$  にて一週間乾燥し、さらに  $400^\circ\text{C}$  で空気流中、 $2$  時間焼成することにより、イルメナイト構造型ニッケルーマンガン酸化物を得た。

イルメナイト構造型ニッケルーマンガン酸化物と水酸化リチウム一水和物とを  $\{\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})\}$  原子比が  $1.12$  となるように自動乳鉢にて  $1$  時間混合した。得られた混合物を空気流中  $1050^\circ\text{C}$  まで  $100^\circ\text{C/hr}$  で昇温した後、 $1050^\circ\text{C}$  に達した時点で  $100^\circ\text{C/hr}$  により降温する焼成温度プロファイルによりリチウムニッケルーマンガン複合酸化物を得た。

ICP組成分析の結果、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.475}]\text{O}_2$  ( $X=0.05$ ) であった。 $X$ 線回折パターンは、図3に示す通りで、単斜晶系の  $C12/m1$  ( $No. 12$ ) に特徴的なミラー指数  $hkl$  における  $(200)$  面、 $(111)$  面、 $(310)$  面の反射が観察された。

単斜晶系の  $C12/m1$  ( $No. 12$ ) で帰属されるミラー指数  $hkl$  における  $(002)$  面及び  $(13-3)$  面での  $\text{Cu-K}\alpha$  線を用いた粉末X線回折のピーク強度比  $I_{(002)}/I_{(13-3)}$  は  $1.42$  であった。

Rietveld法により単斜晶系の  $C12/m1$  ( $No. 12$ ) の格子定数を算出した結果、 $a$  軸長は  $4.987$  オングストローム、 $b$  軸長は  $8.602$  オングストローム、 $c$  軸長は  $5.032$  オングストローム、 $\alpha = \gamma = 90^\circ$  ,  $\beta = 109.28^\circ$  であった。

さらに、前記X線回折パターンをRietveld法でパターンフィッティン

グしたところ、2cサイトにおけるリチウムの席占有率の93.8%、4hサイトにおけるリチウムの席占有率の93.9%であった。

また、これを電池の正極材料として実施例11と同様な出力特性試験を行ったところ、初期放電容量 ( $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )  $140.4 \text{ mAh/g}$ 、ハイレート放電比率92.4%であった。また、充放電サイクル試験を行った結果、容量維持率は99.90%であった。

実施例10～14の化学組成、X値、ピーク強度比  $I_{(002)} / I_{(13-3)}$ 、c軸長、初期放電容量値、ハイレート放電比率、及び、容量維持率を以下の表6に示す。



表 6

	組成	X	C12/ml 帰属の X線回折 ピーク強度比 $I_{(002)}/I_{(113-3)}$	C12/ml 帰属の 格子定数 (Å) (XRD)	2c-site、4h-site (C12/ml)、 3a-site (R-3m) における Li 席占有率 (%)	初期放電 容量 (mAh/g)	ハレート 放電 比率 (%)	容量 維持率 (%)
実施例 10	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.46}\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.46}]\text{O}_2$	0.08	1.78	a: 4.987, b: 8.602, c: 5.031	95.9 (2c)、 97.2 (4h)	150.0	96.9	99.97
実施例 11	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.485}\text{Li}_{0.03}\text{Mn}_{0.485}]\text{O}_2$	0.03	1.41	a: 5.010, b: 8.651, c: 5.039	93.9 (2c)、 94.2 (4h)	149.9	93.8	99.90
実施例 12	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.425}\text{Li}_{0.15}\text{Mn}_{0.425}]\text{O}_2$	0.15	1.77	a: 4.970, b: 8.586, c: 5.023	98.0 (2c)、 99.1 (4h)	135.8	92.7	99.99
実施例 13	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.475}]\text{O}_2$	0.05	1.45	a: 4.992, b: 8.595, c: 5.044	94.8 (2c)、 96.2 (4h)	145.9	93.1	99.89
実施例 14	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.475}\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.475}]\text{O}_2$	0.05	1.42	a: 4.987, b: 8.602, c: 5.032	93.8 (2c)、 93.9 (4h)	140.4	92.4	99.90

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2003年7月18日出願の日本特許出願（特願2003-199205）及び2003年8月25日出願の日本特許出願（特願2003-208657）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### <産業上の利用可能性>

本発明のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物とその製造方法を用いることにより、高容量でレート特性およびサイクル特性に優れた正極活物質およびこれを用いたリチウムイオン二次電池を提供可能である。

## 請 求 の 範 囲

1.  $\text{Li}$ ,  $\text{Ni}$  および  $\text{Mn}$  からなる複合酸化物で、その組成が  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  で表される時、 $x$  が  $1 + 1/9 \pm (1 + 1/9)/10$ ,  $y$  が  $4/9 \pm (4/9)/10$ ,  $z$  が  $4/9 \pm (4/9)/10$  であり、かつ結晶構造が単斜晶系に属し、空間群が  $C12/m1$  (No. 12) であるリチウム–ニッケル–マンガン複合酸化物。

2. 一般式  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{0.5-0.5x}\text{Li}_x]\text{O}_2$  の  $x$  が  $0.03 \leq x \leq 0.15$  であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のリチウム–ニッケル–マンガン複合酸化物。

3. 一般式  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{0.5-0.5x}\text{Li}_x]\text{O}_2$  の  $x$  が  $0.05 \leq x \leq 0.11$  であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のリチウム–ニッケル–マンガン複合酸化物。

4. 単斜晶で帰属した場合のミラー指数  $hkl$  における  $(002)$  面及び  $(13-3)$  面での  $\text{Cu}-K\alpha$  線を用いた粉末X線回折のピーク強度比  $I_{(002)}/I_{(13-3)}$  が  $1.35$  以上、 $1.95$  以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項に記載のリチウム–ニッケル–マンガン複合酸化物。

5.  $I_{(002)}/I_{(13-3)}$  が  $1.50$  以上、 $1.95$  以下であることを特徴とする請求の範囲第4項記載のリチウム–ニッケル–マンガン複合酸化物。

6. 単斜晶系の  $C12/m1$  (No. 12) で帰属した場合の格子定数が  $a = (5.00 \pm 0.5) \times n_1$  オングストローム,  $b = (8.67 \pm 0.87) \times n_2$  オングストローム,  $c = (5.05 \pm 0.51) \times n_3$  オングストローム,  $n_1 \sim 3 = 1 \sim 5$  の整数,  $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 109.41 \pm 10.94^\circ$

であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項に記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物。

7. 請求の範囲第6項記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物において、 $n_1 \sim n_3 = 1$ であるリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物。

8. 請求の範囲第6項記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物において、 $n_1 = 3$ 、 $n_2$ 及び $n_3 = 1$ であるリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物。

9. リートベルト (Rietveld) 解析による  $C12/m1$  構造のリチウム主体層 (2c サイト及び 4h サイトの少なくとも1つ) におけるリチウムの席占有率がそれぞれ 93.5% 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第8項に記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物。

10. 結晶単位格子中の原子分率座標が表1及び表2の少なくとも1つで示された値であり、その変動範囲が該座標値の $\pm 10\%$ 以内であることを特徴とする請求の範囲第1項～第10項に記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物。

表1 原子分率座標

原子	wyck	x	y	z
O	4i	0.2600	0.0000	0.7730
O	4i	0.5940	0.0000	0.7730
O	4i	0.9270	0.0000	0.7730
O	8i	0.0850	0.3210	0.2230
O	8i	0.4180	0.3210	0.2230
O	8i	0.7510	0.3210	0.2230
Li	2b	0.0000	0.5000	0.0000
Li	2c	0.0000	0.0000	0.5000
Li	4i	0.3330	0.0000	0.5000
Li	4h	0.0000	0.3380	0.5000
Li	8i	0.3330	0.3380	0.5000
Mn	4i	0.1670	0.0000	1.0000
Mn	4g	0.0000	0.8330	0.0000
Ni	8i	0.3330	0.8330	0.0000

表2 原子分率座標

原子	wyck	x	y	z
O	4i	0.7400	0.0000	0.2270
O	4i	0.4080	0.0000	0.2270
O	4i	0.0730	0.0000	0.2270
O	8i	0.0850	0.3210	0.2230
O	8i	0.4180	0.3210	0.2230
O	8i	0.7510	0.3210	0.2230
Li	2b	0.0000	0.5000	0.0000
Li	2c	0.0000	0.0000	0.5000
Li	4i	0.6670	0.0000	0.5000
Li	4h	0.0000	0.6620	0.5000
Li	8i	0.3330	0.3380	0.5000
Mn	4i	0.8330	0.0000	1.0000
Mn	4g	0.0000	0.1670	0.0000
Ni	8i	0.3330	0.8330	0.0000

11. 硫黄元素の含有率が1500ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第10項に記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物。

12. イルメナイト構造ニッケル－マンガン複合酸化物と、リチウム化合

物とを混合し、次いで有酸素雰囲気下750℃以上1200℃以下の温度で焼成することを特徴とする請求の範囲第1項～第12項に記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

13. イルメナイト構造ニッケル－マンガン複合酸化物と、リチウム化合物とを $Li/(Ni+Mn)$ 原子比が1.1以上1.3以下になるように混合し、次いで酸素含有雰囲気下750℃以上1000℃以下の温度で焼成することを特徴とする請求の範囲第12項記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

14. ニッケル塩とマンガン塩を含んだ水溶液に炭酸塩を加えニッケルとマンガンの炭酸塩を沈殿させる第一工程、前記ニッケルとマンガンの炭酸塩にリチウム化合物を加え混合する第二工程、該混合物を噴霧乾燥し顆粒化する第三工程、及び、該顆粒化物を酸素雰囲気下で700℃以上の温度で焼成する第四工程から成ることを特徴とする請求の範囲第1項～第11項に記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

15. ニッケル塩及びマンガン塩が硫酸塩、塩酸塩及び硝酸塩のいずれか又はこれらの混合物であり、リチウム化合物が炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウムのいずれか又はおよびこれらの混合物であることを特徴とする請求の範囲第14項記載のリチウム－ニッケル－マンガン系酸化物の製造方法。

16. 第一工程に使用する炭酸塩が炭酸水素ナトリウム及び炭酸ナトリウムの少なくとも一つであり、かつその使用量がニッケルとマンガンの全量に対して1.0～1.5倍当量であることを特徴とする請求の範囲第14項記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

17. 第一工程の操作pH範囲が7～10であり、操作温度範囲が20～

100℃であることを特徴とする請求の範囲第14項記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

18. 第二工程において、混合と同時に粉碎を行い、固形分の平均粒子径を1 $\mu$ m以下にすることを特徴とする請求の範囲第14項記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

19. 顆粒化物の平均径が5～30 $\mu$ mであることを特徴とする請求の範囲第14項記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

20. 第四工程後に水洗し不純物を除去することを特徴とする請求の範囲第14項記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

21. 第一工程後にニッケルとマンガンの炭酸塩をろ過及び洗浄した後、再度水中に分散することを特徴とする請求の範囲第14項記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物の製造方法。

22. 請求の範囲第1項～第11項に記載のリチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物を含有してなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。

23. 請求の範囲第22項記載の正極活物質を使用することを特徴とするリチウムイオン二次電池。

図 1

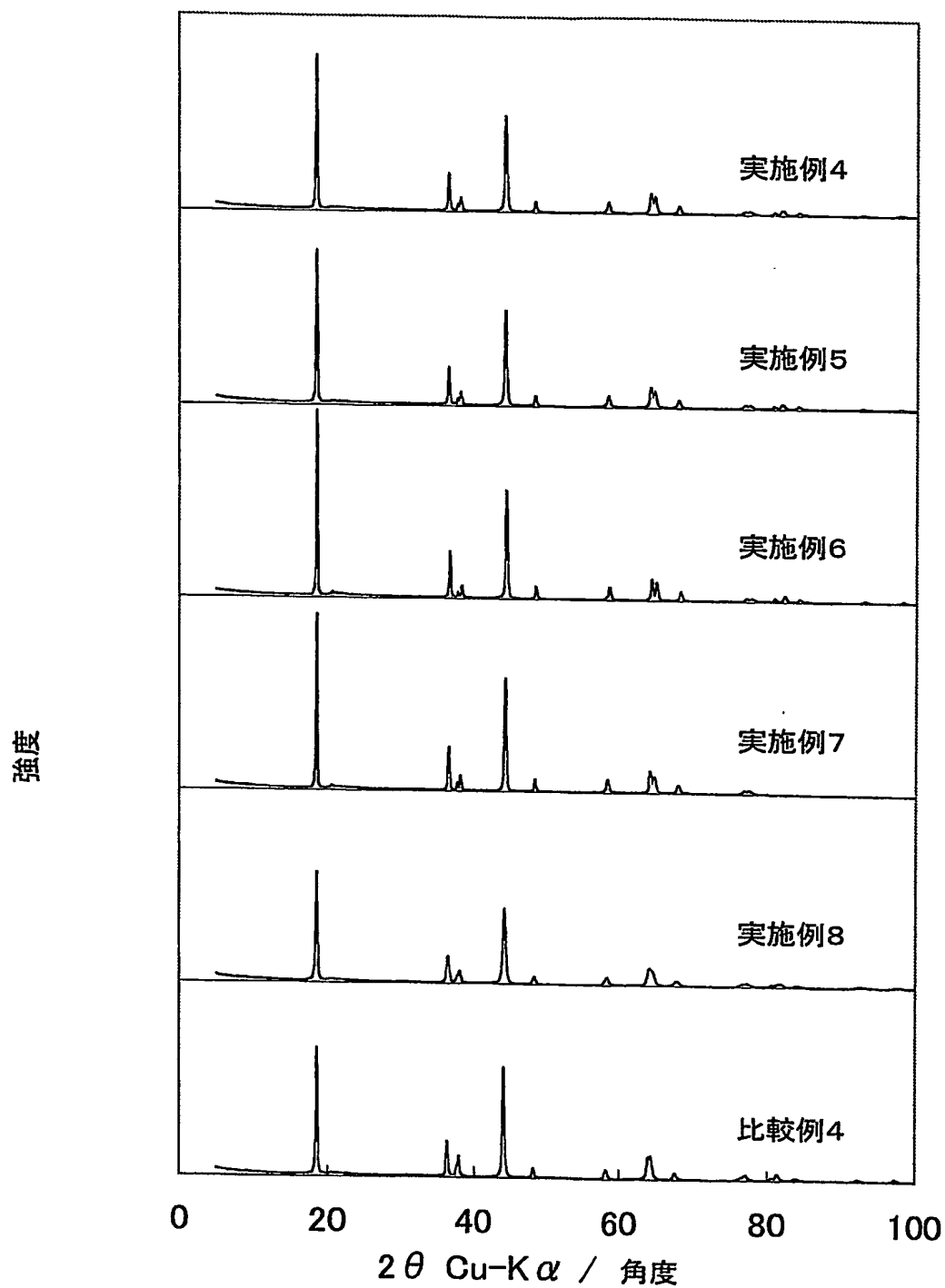




図 2

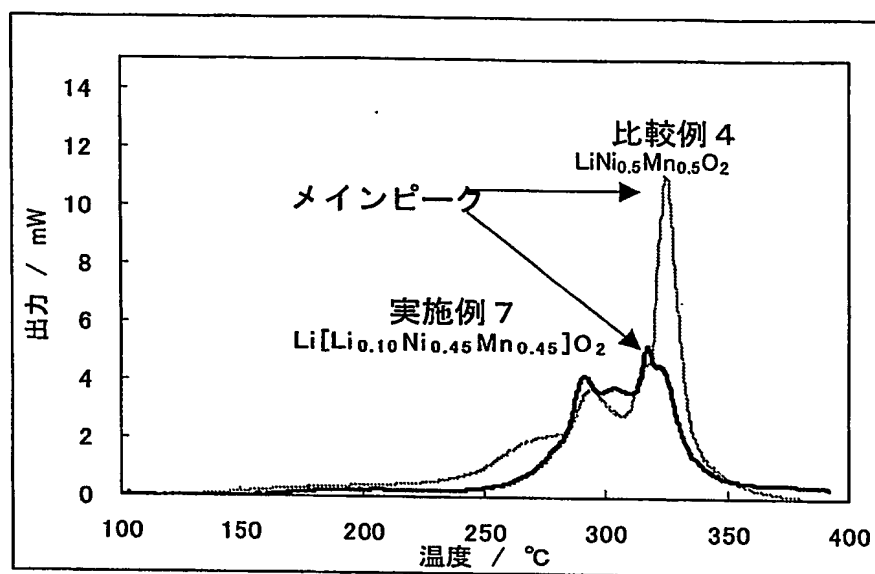


図 3

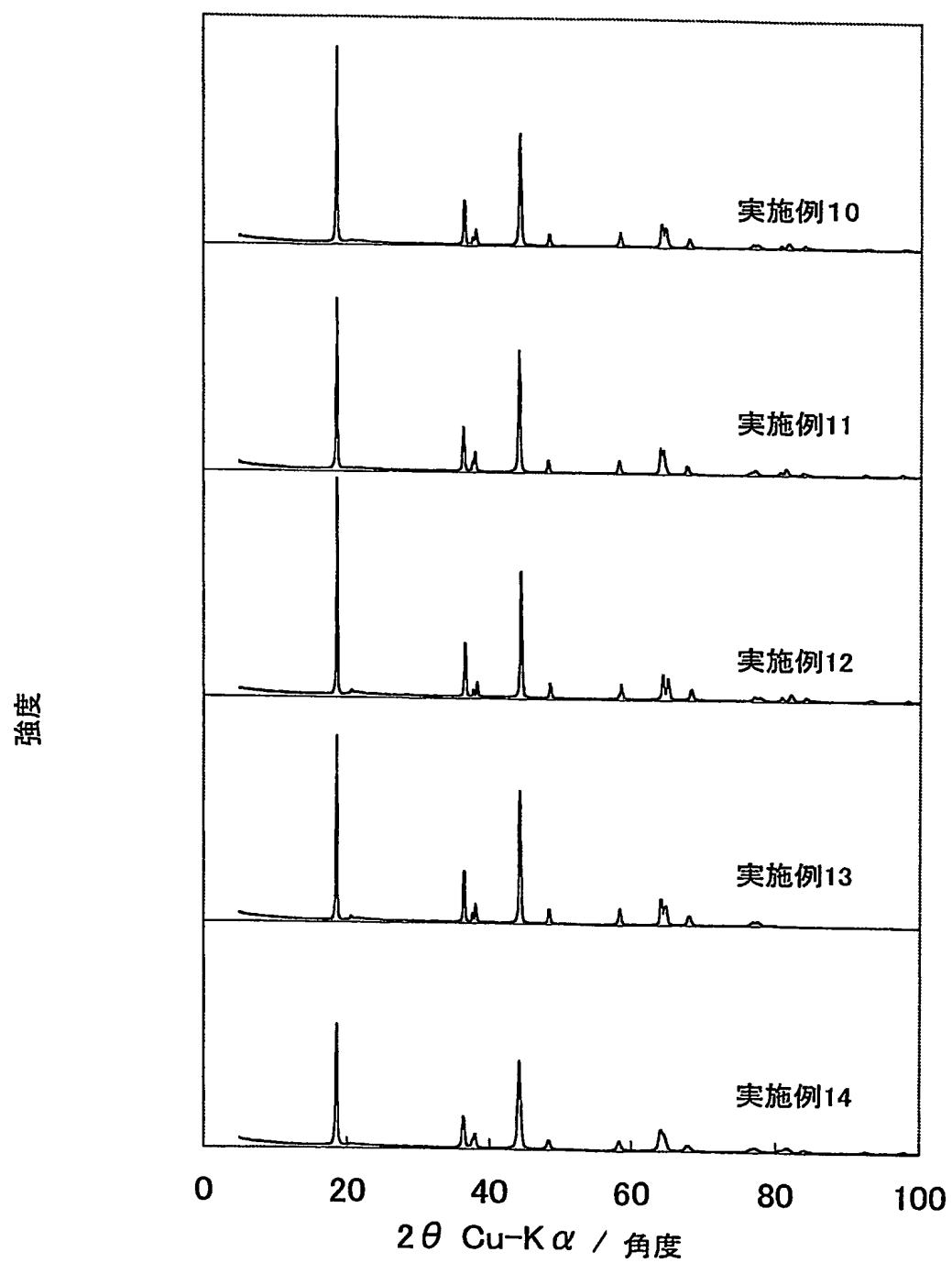
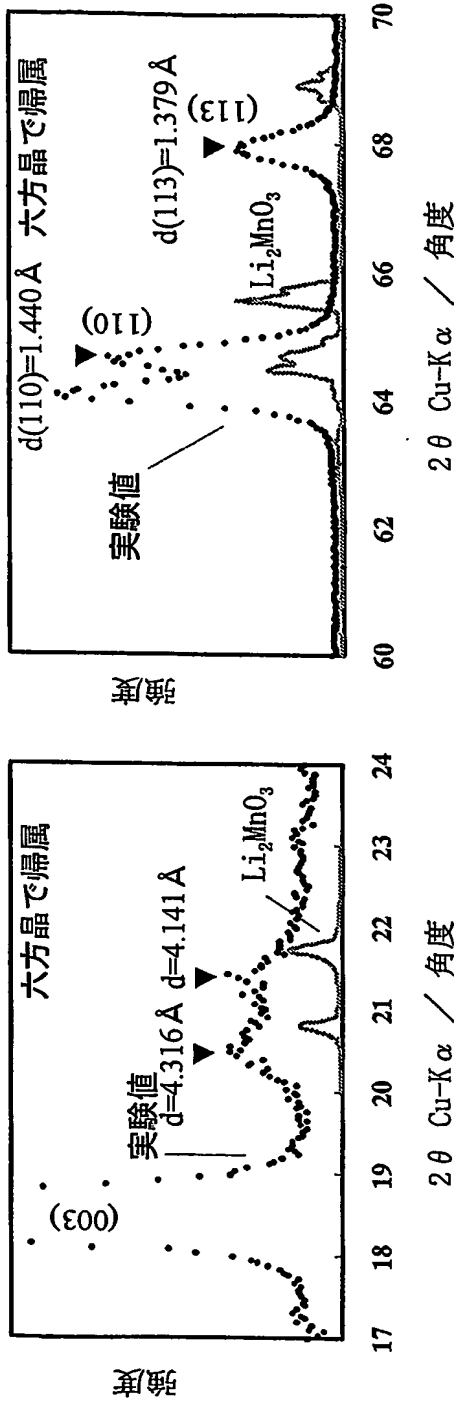


図 4

$\text{Li}[\text{Ni}_{0.46}\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.46}]\text{O}_2$  の粉末 X 線回折パターン



・  $3 \times d(110) = 4.320 \text{ \AA} \div 4.316 \text{ \AA} \rightarrow$  短周期配列

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010238

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01G53/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01G53/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2002/078105 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Claims; page 14, line 22 to page 22, line 13; examples; tables 2, 4 & EP 1296391 A & US 2003-170540 A1	1-13, 22, 23 14-21
A	JP 6-203829 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 July, 1994 (22.07.94), Claims; examples (Family: none)	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ Set patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 September, 2004 (29.09.04)

Date of mailing of the international search report  
12 October, 2004 (12.10.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010238.

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-034536 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims; examples (Family: none)	1-23
A	JP 11-130438 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 18 May, 1999 (18.05.99), Claims; examples 8 to 10 & WO 1999/08964 A & EP 959044 A1	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C01G53/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C01G53/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	WO 2002/078105 A1 (松下電器産業株式会社) 2002. 10. 03, 特許請求の範囲, 第14頁第22行-第22頁第13行, 実施例, 表2、表4 &EP 1296391 A &US 2003-170540 A1	1-13, 22, 23 14-21	
A	JP 6-203829 A (松下電機産業株式会社) 1994. 07. 22, 特許請求の範囲, 実施例, (ファミリーなし)	1-23	
A	JP 2003-034536 A (三菱化学株式会社) 2003. 02. 07, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-23	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 29. 09. 2004		国際調査報告の発送日 12.10.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-130438 A(工業技術院長)1999.05.18, 特許請求の範囲, 実施 例8-10 &WO 1999/08964 A &EP 959044 A1	1-23